

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日
Date of Application:

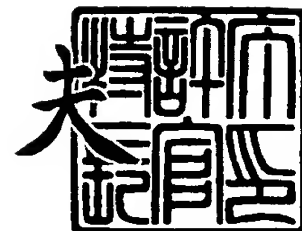
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 0 2 5 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 0 2 5 2]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04180

【提出日】 平成14年12月12日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C04B 38/00 303
C04B 38/00 304

【発明の名称】 ハニカム成形体の製造方法、及びハニカム構造体

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 宮川 卓

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 井上 啓

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム成形体の製造方法、及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得、前記成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法であって、

前記成形原料に、前記成形用配合物と同一組成を有する生素地を最大径 50 mm 以下に破碎してなる生素地破碎物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得ることを特徴とするハニカム成形体の製造方法。

【請求項 2】 前記セラミック原料粉末が、前記成形用配合物と同一組成を有する生素地を乾燥し、粉碎してなる再生原料粉末を含むものである請求項 1 に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項 3】 前記生素地破碎物を、前記セラミック原料粉末 100 質量部に対して 30 質量部以下添加する請求項 1 又は 2 に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項 4】 予め、前記成形原料をミキサーにて混合した後、前記生素地破碎物を添加し、更にミキサーにて混合して前記成形用配合物を得る請求項 1～3 のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項 5】 前記連続押出成形機として、単軸又は多軸押出混練機を用いる請求項 1～4 のいずれか一項に記載のハニカム成形体の製造方法。

【請求項 6】 多数の細孔を有するコージェライト焼結体からなり、前記コージェライト焼結体における前記細孔の細孔分布総容積が 0.140 (cc/g) 以下であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項 7】 JIS R1618 に記載の方法に準拠して測定した熱膨張係数が 0.2～0.35 (／℃) である請求項 6 に記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、ディーゼルパティキュレートフ

フィルタや自動車排ガス浄化用の触媒担体として好適に用いられるハニカム構造体を製造するための中間体であるハニカム成形体の製造方法に関し、詳しくは、未乾燥成形体の不良品を成形原料として再利用し得るハニカム成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ディーゼル機関から排出されるパーティキュレートを捕集するディーゼルパーティキュレートフィルタ（DPF）や、自動車排ガスを浄化する触媒を担持するための触媒担体等、様々な分野において、耐熱性、耐食性に優れるセラミックからなるハニカム構造体が利用されている。

【0003】 前記のようなハニカム構造体は、図1に示すハニカム構造体1のように、多数の細孔を有する多孔質体からなるとともに、隔壁4によって区画された流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成された構造を有するものであり、通常は、少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得、次いで、この成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得、更に、このハニカム成形体を乾燥し、焼成することにより製造される。

【0004】 ところで、前記のようなハニカム構造体の製造工程においては、成形、或いは乾燥の際に、セル変形（セルがセル形成方向、及びセル開口面方向に曲がる不良）、縦切（表面上のクラック）等の不良により、未乾燥成形体や乾燥成形体の不良品が少なからず発生する。従って、原料に対する収率を向上させ、製品歩留まりの低下を防止するという観点から、これらの不良品を成形原料として再利用することが試みられている。例えば、乾燥成形体の不良品を成形原料として再利用する方法として、所定のコーージェライト化原料調合物からなる未焼成の乾燥物から再生された再生原料を出発原料とし、これから所定の成形体を成形する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記のような乾燥成形体とは異なり未乾燥成形体のような生素地を成形原料として再利用する場合には、以下に掲げるような問題があった。

【0007】 即ち、生素地は20質量%程度の水分を含んでおり、粘性が高いために、これを一般の成形原料（乾燥粉末）中に添加しても、生素地がグマ（こぶし大程度）となってしまう、一般の成形原料と生素地とが不均一な状態で混合された成形用配合物しか得られない。このような成形用配合物をそのまま成形に供した場合、連続押出成形機に負荷がかかり、その運転が安定しないため、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥が発生する、という問題があった。従って、従来は、別途、混練機によって成形用配合物を混練した後、その混練した成形用配合物をバッチ式の押出成形機に投入することが必要であり、作業が煩瑣であった。このような問題から、生素地を成形原料として再利用するための有効な方法は未だ見出されておらず、未乾燥成形体の不良品については廃棄処分とせざるを得ないのが現状であった。

【0008】 本発明は上述のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、未乾燥成形体の不良品を成形原料として再利用し得るハニカム成形体の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、一般の成形原料（乾燥粉末）に、成形用配合物と同一組成を有する生素地を所定の最大径以下に破碎してなる生素地破碎物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得ることによって、前記目的を達成することができると見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下のハニカム成形体の製造方法、及びハニカム構造体を提供するものである。

【0010】 [1] 少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得、前記成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法であって、前記成形原料に、前記

成形用配合物と同一組成を有する生素地を最大径 50 mm 以下に破碎してなる生素地破碎物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得ることを特徴とするハニカム成形体の製造方法。

【0011】 [2] 前記セラミック原料粉末が、前記成形用配合物と同一組成を有する生素地を乾燥し、粉碎してなる再生原料粉末を含むものである前記 [1] に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0012】 [3] 前記生素地破碎物を、前記セラミック原料粉末 100 質量部に対して 30 質量部以下添加する前記 [1] 又は [2] に記載のハニカム成形体の製造方法。

【0013】 [4] 予め、前記成形原料をミキサーにて混合した後、前記生素地破碎物を添加し、更にミキサーにて混合して前記成形用配合物を得る前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0014】 [5] 前記連続押出成形機として、単軸又は多軸押出混練機を用いる前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のハニカム成形体の製造方法。

【0015】 [6] 多数の細孔を有するコージェライト焼結体からなり、前記コージェライト焼結体における前記細孔の細孔分布総容積が 0.140 (cc/g) 以下であることを特徴とするハニカム構造体。

【0016】 [7] JIS R1618 に記載の方法に準拠して測定した熱膨張係数が 0.2 ～ 0.35 (／℃) である上記 [6] に記載のハニカム構造体。

【0017】

【発明の実施の形態】 以下、本発明のハニカム成形体の製造方法の実施の形態について具体的に説明する。

【0018】 本発明は、少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得、前記成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法であって、前記成形原料に、前記成形用配合物と同一組成を有する生素地を最大径 50 mm 以下に破碎してなる生素地破碎物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得ることを

特徴とするハニカム成形体の製造方法である。

【0019】 ① 第1工程（成形用配合物の調製）

本発明の製造方法においては、まず、少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得る。

【0020】 セラミック原料粉末は、ハニカム構造体（焼結体）の主たる構成成分である骨材粒子となり得る物質であり、それ自体がそのまま骨材粒子となるセラミックの粉末の他、後述するコーージェライト化原料のように、焼成により骨材粒子となるセラミックに転化する物質の粉末も含まれる。本発明におけるセラミック原料粉末としては、例えば、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素等の従来公知のセラミックを用いることができるが、熱膨張係数が小さく、焼成して得られるハニカム構造体を高温に晒されるディーゼルパティキュレートフィルタや自動車排ガス浄化用の触媒担体として好適に用いることができる点において、コーージェライト化原料（タルク、カオリン、アルミナ等を、焼成後の組成がコーージェライトの理論組成（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）となるように混合したもの）を特に好適に用いることができる。

【0021】 セラミック原料粉末としては、新規原料粉末を用いることができるのは勿論のこと、成形用配合物と同一組成を有する生素地を乾燥し、粉碎してなる再生原料粉末を含むものであってもよい。再生原料粉末としては、新たに成形用配合物と同一組成を有する生素地を乾燥し、粉碎してなるものを用いることもできるが、乾燥成形体の不良品を、ギアクラッシャー等の粗碎機や更に粒径を小さくする粉碎機を用いて、粉碎してなるものを好適に利用することができる。このような再生原料を用いることによって、乾燥成形体の不良品を再利用することが可能となり、原料に対する収率を向上させ、製品歩留まりを向上させることができる。

【0022】 前記のように、セラミック原料粉末に新規原料粉末の他、再生原料粉末を含ませる場合の新規原料粉末に対する再生原料粉末の質量比は特に制限されるものではないが、熱膨張係数が大きくなり、焼成時においてクラックが発生する事態を防止するという理由から、60：40～99：1程度とすることが好ましい。

【0023】 バインダは、焼成前の成形体の保形性を担保するための添加剤である。バインダとしては、通常、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機高分子が用いられる。

【0024】 バインダの添加量はバインダの種類等によっても異なるが、前記有機高分子の場合には、セラミック原料粉末100質量部に対して、2～10質量部程度を添加することが一般的であり、3～7質量部を添加することが好ましい。

【0025】 水は、セラミック原料粉末を適当な粘度の成形用配合物とするための分散媒として添加される。通常は、セラミック原料粉末100質量部に対して、10～40質量部程度を添加するが、25～35質量部を添加することが好ましい。

【0026】 本発明の製造方法に言う「成形原料」は、少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含むものであるが、必要に応じて、造孔剤、分散剤等の他の添加剤を含有せしめてもよい。

【0027】 造孔剤は、成形体を焼成する際に焼失して気孔を形成し、高気孔率の多孔質ハニカム構造体を得るための添加剤である。造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、又は発泡樹脂からなるマイクロカプセル（アクリル樹脂系マイクロカプセル等）等の有機物質を好適に用いることができる。また、分散剤は、セラミック原料粉末の水への分散を促進するための添加剤である。分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を好適に用いることができる。

【0028】 前記成形原料は、ミキサーにて混合して成形用配合物とする。ここに言う「ミキサー」は、成形原料を混合し得るものであれば特に制限はないが、例えば、低速で回転するクワと、高速で回転する十字状の刃を備えたチョッパーとを有するミキサーを好適に用いることができる。このようなミキサーによれば、投入された成形原料が低速で回転するクワによって攪拌されるとともに、高速で回転するチョッパーにより微細化されるため、適度な粒径を有する成形用配

合物を極めて容易に得ることができる。

【0029】 本発明の製造方法においては、前記成形原料に、セラミック原料粉末100質量部に対して30質量部以下の生素地破碎物を添加することが好ましい。

【0030】 本発明の製造方法に言う「生素地破碎物」とは、前記成形原料をミキサーにて混合して得られる成形用配合物と同一組成を有する生素地（成形用配合物を混練することにより得られる）を最大径50mm以下、好ましくは10mm以下に破碎してなるものである。この生素地破碎物は、前記成形用配合物を新たに混練し、破碎してなるものを用いてもよいが、未乾燥成形体の不良品を、適当な破碎機を用いて、最大径50mm以下、好ましくは10mm以下に破碎してなるものを好適に利用することができる。このような生素地破碎物を用いることによって、未乾燥成形体の不良品を再利用することが可能となり、原料に対する収率を向上させ、製品歩留まりを向上させることができる。

【0031】 なお、前記破碎機としては、所定の孔径を有する多孔板からなる円筒状スクリーン内に、高速回転可能な十字状の片刃ナイフが多段に設置された構造の破碎機を好適に用いることができる。このような破碎機によれば、投入された生素地が回転する片刃ナイフによって徐々に破碎されていき、スクリーンの孔を通過する程度に破碎された生素地破碎物のみが遠心力によってスクリーン外に排出されるため、所望の最大径を有する生素地破碎物のみを極めて容易に得ることができる。

【0032】 なお、生素地破碎物の最大径を50mm以下としたのは、一般の成形原料（乾燥粉末）中に添加した場合に、生素地がダマ（こぶし大程度）となることを防止して、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥が発生する、といった問題を回避するためである。この効果は、生素地破碎物の最大径を10mm以下とすることにより、更に大きいものとなる。

【0033】 生素地破碎物の添加量は、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥が発生することを防止するという観点からは特に上限はなく、例えば、セラミック原料粉末100質量部に対して100質量部程度を添加してもよい。但し、製造されたハニカム成形体を乾燥し、焼成して得られるハニカム構造

体の耐熱温度が低下する等、ハニカム構造体の特性劣化が生ずる事態を防止するという観点からは、セラミック原料粉末100質量部に対して30質量部以下とすることが好ましい。また、未乾燥成形体の不良品を再利用するという観点から、10質量部以上添加することが更に好ましい。

【0034】 生素地破砕物の添加方法は特に限定されないが、予め、成形原料をミキサーにて混合した後、生素地破砕物を添加し、更にミキサーにて混合して成形用配合物を得ることが好ましい。セラミック原料粉末（乾燥粉末）中に直接、生素地破砕物を添加することも可能ではあるが、生素地破砕物がダマとなり易いため、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料を一旦、ミキサーにて混合し、湿粉体とした後に、生素地破砕物を添加し、更にミキサーにて混合して成形用配合物を得ることが好ましい。なお、この方法を適用する場合、生素地破砕物添加後の混合時間は2～5分間とすることが好ましい。5分を超えると成形用配合物の流動性が悪化する点において好ましくない。

【0035】 上述のように調製した成形用配合物は、従来のように、別途、混練機によって成形用配合物を混練した後、その混練した成形用配合物をバッチ式の押出成形機に投入することは不要であり、そのまま連続押出成形機に投入することができる。従って、作業が簡便であり、製造設備についても簡素化できるというメリットがある。

【0036】 ② 第2工程（混練・成形）

次いで、上述のように調製した成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得る。

【0037】 本発明の製造方法に言う「ハニカム形状」とは、既述の如く、隔壁によって区画された流体の流路となる複数のセルを有する形状を意味する（図1参照）。このような形状を呈している限り、ハニカム成形体の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、ハニカム成形体のセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。

【0038】 本発明の製造方法においては、混練と成形を同時に行うことがで

きる連続押出成形機を用いることが好ましい。例えば、単軸又は多軸の押出混練機を用いることが好ましく、中でも、二軸押出混練機等を特に好適に用いることができる。このような連続押出成形機の先端に、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を配設することにより、目的とするハニカム成形体を得ることができる。

【0039】 前記のような本発明の製造方法により得られたハニカム成形体は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥法により乾燥し、単窯やトンネル炉等の連続炉で焼成することによってハニカム構造体とすることができる。

【0040】 ところで、本発明の製造方法は、上述した利点の他、最終的に得られるハニカム構造体の緻密度を向上させることができるという利点を有する。即ち、本発明の製造方法により得られたハニカム成形体を乾燥、焼成すると、従来の製造方法では得られなかった高い緻密度を有するハニカム構造体を得ることができる。

【0041】 具体的には、コージェライト焼結体からなるハニカム構造体の場合であれば、従来の製造方法では緻密度の指標である細孔分布容積が0.150 (cc/g) 程度のものしか得られなかったが、本発明の製造方法によれば細孔分布総容積が0.140 (cc/g) 以下、平均すると0.135 (cc/g) レベルのものを得ることができる。このような高い緻密度を有するハニカム構造体は、ディーゼルパーティキュレートフィルタや自動車排ガス浄化用の触媒担体として用いた場合に、優れた耐エロージョン性を示す点において好ましい。

【0042】 なお、本明細書に言う「細孔分布容積 (cc/g)」とは、水銀圧入法を利用した緻密度の評価指標であり、その測定方法は以下の通りである。まず評価対象となるハニカム構造体の一部を切り出してサンプルを作製し、このサンプルに対して水銀圧入を行った後、サンプルの細孔内に圧入された水銀の総容積 (cc) を計測し、その計測した水銀の総容積をサンプルの質量 (g) で除することにより算出する。

【0043】 更に、本発明の製造方法は、最終的に得られるハニカム構造体の熱膨張係数を変化させることなく、緻密度を向上させることができるという利点

を有する。即ち、本発明の製造方法によれば、熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性に優れるというコーゼライトの特性を減殺することなく、ハニカム構造体の緻密化を図ることができる。

【0044】 具体的には、コーゼライト焼結体からなるハニカム構造体の場合であれば、熱膨張係数が $0.2 \sim 0.35$ ($^{\circ}\text{C}$) という従来の製造方法と同等の熱膨張係数を維持しつつ、細孔分布総容積が 0.140 (cc/g) 以下、平均すると 0.135 (cc/g) レベルのものを得ることができる。

【0045】 なお、本明細書に言う「熱膨張係数 ($^{\circ}\text{C}$) 」とは、いわゆる線熱膨張係数を意味し、JIS R1618に記載の方法に準拠して測定したものである。

【0046】 更にまた、本発明の製造方法は、既述の如く、セル変形を効果的に防止することができるという効果を有するが、この効果は、隔壁厚さが極めて薄いハニカム成形体を製造した場合に、特に顕著なものとなる。即ち、従来の製造方法では、隔壁厚さが $60\mu\text{m}$ 以下という薄壁品については、セル変形の少ないハニカム成形体を得ることが殆ど不可能であったが、本発明の製造方法によれば、隔壁厚さが $60\mu\text{m}$ 以下という薄壁品についてもセル変形の少ないハニカム成形体を得ることが可能となる。

【0047】 なお、ハニカム成形体のセル変形の状態については、画像処理技術を利用して、数値的に評価することが可能である。

【0048】

【実施例】 以下、本発明について実施例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0049】 なお、以下の実施例、比較例における、セラミック原料粉末、バインダ、ミキサー、連続押出成形機としては以下に掲げるものを使用した。

【0050】 セラミック原料粉末としては、コーゼライト化原料（新規原料粉末）と、再生原料粉末（原料粉末と同一組成を有する乾燥成形体の不良品を、平均粒径 $100\mu\text{m}$ 以下程度に粉碎してなるもの）とを、 $60:40$ の質量比で混合してなるものを使用した。バインダとしては、メチルセルロースを使用した。

【0051】 生素地破碎物としては、成形用配合物と同一組成を有する未乾燥成形体の不良品を、所定の孔径を有する多孔板からなる円筒状スクリーン内に、高速回転可能な十字状の片刃ナイフが多段に設置された構造の破碎機を用いて、最大径10mm以下に破碎してなるものを使用した。

【0052】 ミキサーとしては、低速で回転するクワと、高速で回転する十字状の刃を備えたチョッパーとを有するミキサーを使用した。連続押出成形機としては、二軸押出混練機を使用した。

【0053】

[成形用配合物の粒度分布による評価]

(実施例1) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形原料を調製し、この成形原料に、生素地破碎物10質量部を添加して4分間混合して、成形用配合物とした。この成形用配合物の粒度分布を表1に示す。なお、粒度分布については、成形用配合物を、順次、目開きが1mm、2mm、5mm、10mmの篩にかけ、各々、得られた成形用配合物の質量を測定し、その質量%を算出することにより測定した。

【0054】

(比較例1) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形用配合物とした。この成形用配合物の粒度分布を表1に示す。

【0055】

(比較例2) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形原料を調製し、この成形原料に、未乾燥成形体の不良品10質量部を添加して4分間混合して、成形用配合物とした。この成形用配合物の粒度分布を表1に示す。

【0056】

【表 1】

	粒度分布(質量%)				歩留まり(%)
	2mm未満	2mm以上5mm未満	5mm以上10mm未満	10mm以上	
実施例1	86.7	12.7	0.6	0	99.6
比較例1	89.4	10.2	0.4	0	92.1
比較例2	89.2	5.9	2.7	3.2	—

【0057】

(結果) 表1から明らかなように、実施例1の成形用配合物は生素地破砕物を添加しても、生素地破砕物を添加せず、乾燥粉末のみを使用した比較例1の成形

用配合物と同等の粒度分布を示し、10 mm以上の粒子は観察されなかった。即ち、生素地がダマ（こぶし大程度）となることはなく、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥が発生する、という事態は防止できるものと考えられた。このことにより、実施例1の成形用配合物を用いれば、未乾燥成形体の不良品のような生素地を成形原料として再利用することが可能となるものと考えられた。

【0058】 一方、未乾燥成形体の不良品を破碎せずそのまま添加した比較例2の成形用配合物は、10 mm以上の粒子が3.2%程度観察され、生素地がダマ（こぶし大程度）となった。即ち、比較例2の成形用配合物を用いると、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥が発生する、という問題が防止できず、未乾燥成形体の不良品のような生素地を成形原料として再利用することは困難であると考えられた。

【0059】

[乾燥成形体の歩留まりによる評価]

実施例1、及び比較例1の成形用配合物を用いて、連続押出成形機により、底面は110 mm ϕ の円形、長さ80 mmの円筒状であり、セル形状が0.8 \times 0.8 mmの四角形で、隔壁厚さは50 μ m、セル密度は900個/平方インチ、総セル数13000セルのハニカム成形体を2000個製造した。更にこのハニカム成形体を誘電乾燥、及び熱風乾燥することにより乾燥し、乾燥成形体とした（実施例1、及び比較例1の乾燥成形体と記す）。この場合における、セル変形（セルがセル形成方向、及びセル開口面方向に波を打つ不良）、縦切（表面上のクラック）等の不良の発生割合と、このような不良のない合格品の歩留まりを図2に示す。なお、不良の発生割合と歩留まりについては、いずれも全製造個数2000個に対する、不良品の個数、又は合格品の個数を比率として表示した。

【0060】

（結果） 実施例1の乾燥成形体の歩留まりは99.6%であり、セル変形や縦切はほとんど認められなかった。即ち、生素地破碎物を添加せず、乾燥粉末のみを使用した比較例1の乾燥成形体（歩留まり92.1%）と比較して、大幅に歩留まりが向上した。この結果から、実施例1の成形用配合物を用いることにより

、未乾燥成形体の不良品のような生素地を成形原料として再利用することが可能となることに加え、セル変形や縦切等の不良を防止し、歩留まりを大幅に向上させるという効果があった。

【0061】

[焼成品の緻密度・熱膨張係数による評価]

上述のように作製した実施例1、及び比較例1の乾燥成形体のうち合格品について、トンネル炉で焼成することによってハニカム構造体を製造した（実施例1、及び比較例1のハニカム構造体と記す）。こうして得られたハニカム構造体の一部を切り出してサンプルを作製し、このサンプルに対して水銀圧入を行った後、サンプルの細孔内に圧入された水銀の総容積（cc）を計測し、その計測した水銀の総容積をサンプルの質量（g）で除することにより細孔分布容積を算出した。その結果を図3に示す。

【0062】 図3に示すように、実施例1のハニカム構造体の細孔分布容積は、0.133～0.136（cc/g）の範囲で分布しており、平均値は0.135（cc/g）であった。一方、比較例1のハニカム構造体の細孔分布容積は、0.143～0.161（cc/g）の範囲で分布しており、平均値は0.149（cc/g）であった。この結果から、実施例1の成形用配合物を用いることにより、比較例1の成形用配合物からは得られなかった、従来にない高い緻密度を有するハニカム構造体を得ることができたと言える。

【0063】 また、実施例1、及び比較例1のハニカム構造体については、JIS R1618に記載の方法に準拠して、熱膨張係数を測定した。その結果を図4に示す。

【0064】 図4に示すように、実施例1のハニカム構造体の熱膨張係数は、0.26～0.31（/℃）の範囲で分布しており、平均値は0.29（/℃）であり、比較例1のハニカム構造体の熱膨張係数は、0.24～0.31（/℃）の範囲で分布しており、平均値は0.29（/℃）であった。この結果から、実施例1の成形用配合物を用いることにより、比較例1の成形用配合物と同等の熱膨張係数を有し、かつ、従来にない高い緻密度を有するハニカム構造体を得ることができたと言える。

【0065】

[焼成品の耐熱温度による評価]

(実施例2) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形原料を調製し、この成形原料に、生素地破砕物30質量部を添加して4分間混合して、成形用配合物とした。

【0066】

(実施例3) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形原料を調製し、この成形原料に、生素地破砕物50質量部を添加して4分間混合して、成形用配合物とした。

【0067】

(比較例3) まず、セラミック原料粉末100質量部、及びバインダ7質量部をミキサーにて3分間混合した後、これに水30質量部を添加して更に3分間混合して成形用配合物とした。

【0068】 実施例2～3、及び比較例3の成形用配合物を用いて、連続押出成形機により、底面は110mmφの円形、長さ80mmの円筒状であり、セル形状が0.8×0.8mmの四角形で、隔壁厚さは50μm、セル密度は900個/平方インチ、総セル数13000セルのハニカム成形体を成形し、更にこのハニカム成形体を誘電乾燥、及び熱風乾燥することにより乾燥し、トンネル炉で焼成することによってハニカム構造体を製造した(実施例2～3及び、比較例3のハニカム構造体と記す)。このハニカム構造体を、電気炉にて所定の温度で30分間加熱する耐熱試験に付し、耐熱温度を評価した。上記条件で加熱後に、表面にクラックが生じない最高温度を耐熱温度とした。その結果を図5に示す。

【0069】

(結果) 図5から明らかなように、セラミック原料粉末に対して30質量%の生素地破砕物を添加した実施例2のハニカム構造体は耐熱温度が800℃であり、生素地粉砕物を添加せず、乾燥粉末のみを使用した比較例3のハニカム構造体と同等の耐熱温度を示した。一方、セラミック原料粉末に対して50質量%の生

素地破砕物を添加した実施例 3 のハニカム構造体は、耐熱温度が 750℃であり、ハニカム構造体の特性劣化が生じた。即ち、セラミック原料粉末に対する生素地破砕物の添加量は 30 質量%以下であることが好ましいと考えられた。なお、実施例 3 の成形用配合物を用いた場合、製造された成形体に巣や曲がり、セル変形等の欠陥は発生せず、この点においては実施例 2 の成形用配合物と同等の効果が得られた。

【0070】

【発明の効果】 本発明のハニカム成形体の製造方法においては、一般の成形原料（乾燥粉末）に、成形用配合物と同一組成を有する生素地を所定の最大径以下に破砕してなる生素地破砕物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得ることとしたので、未乾燥成形体の不良品を成形原料として再利用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 一般的なハニカム構造体の構造を示す模式図である。

【図 2】 実施例及び比較例のハニカム成形体における不良発生割合、及び歩留まりを示すグラフである。

【図 3】 実施例及び比較例のハニカム構造体の細孔分布総容積（緻密度）を示すグラフである。

【図 4】 実施例及び比較例のハニカム構造体の熱膨張係数を示すグラフである。

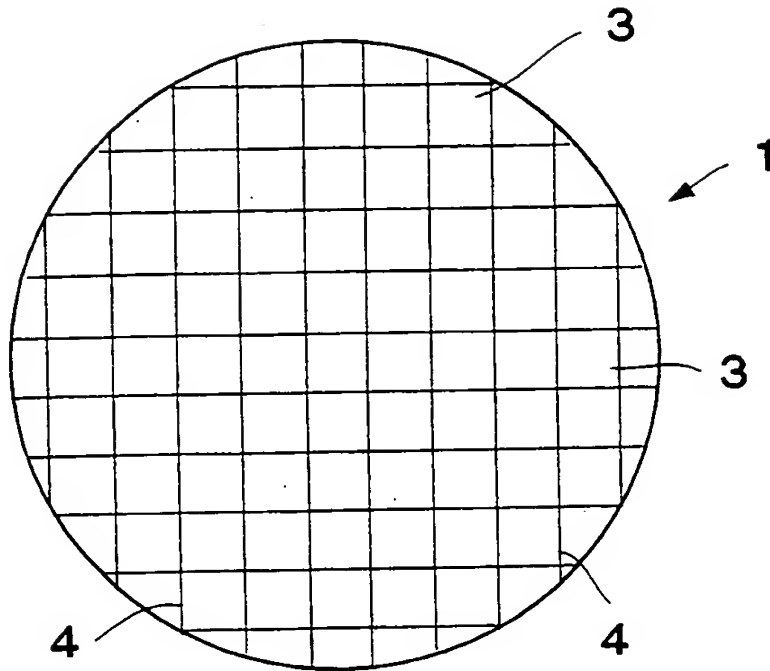
【図 5】 実施例及び比較例のハニカム構造体の耐熱温度を示すグラフである。

【符号の説明】

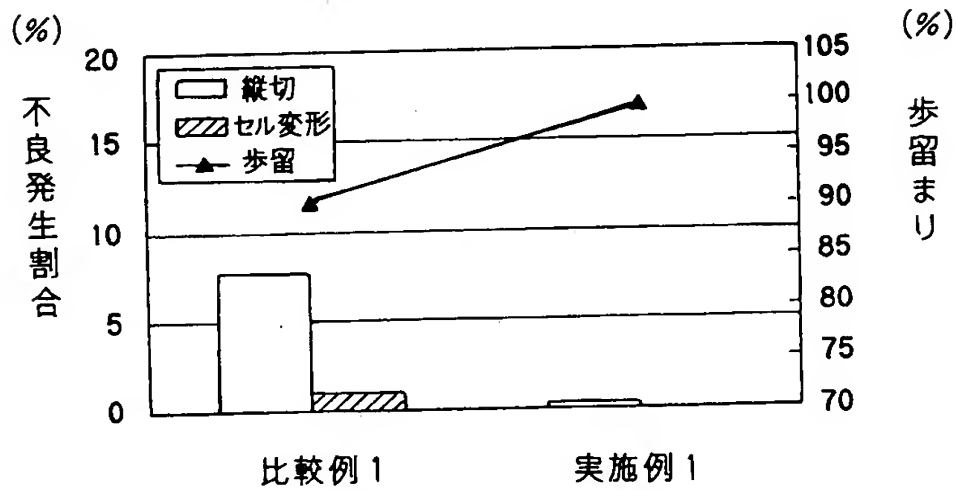
1…ハニカム構造体、3…セル、4…隔壁。

【書類名】 図面

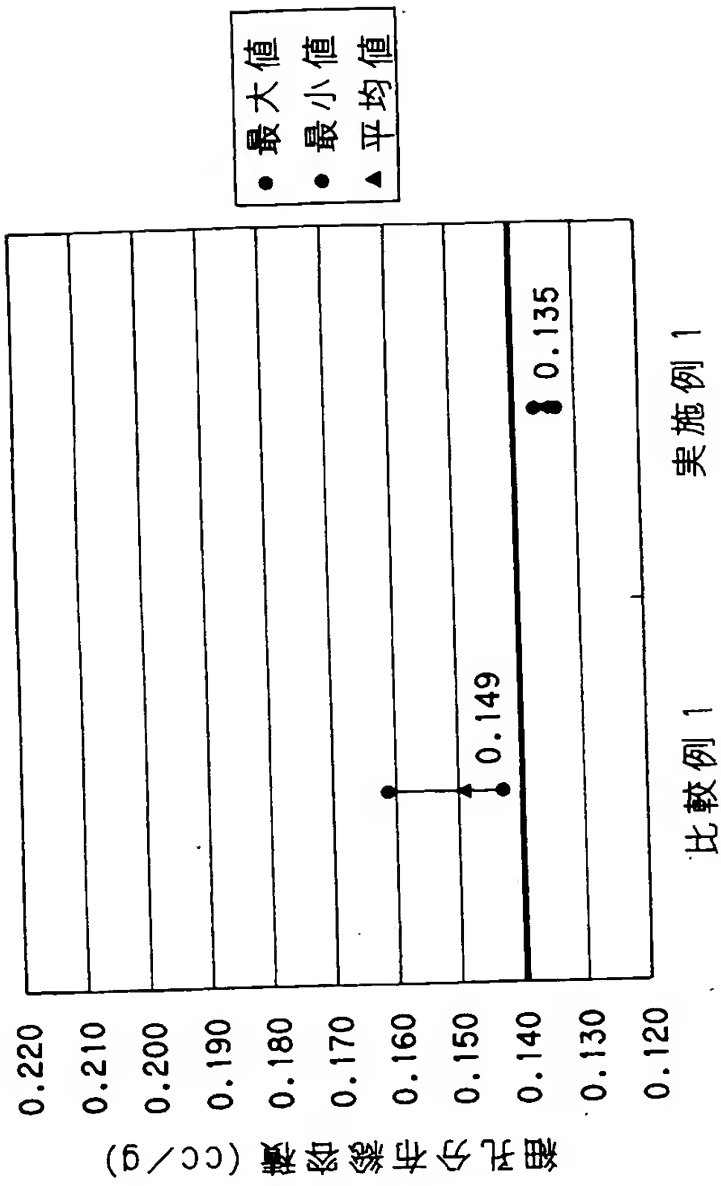
【図 1】



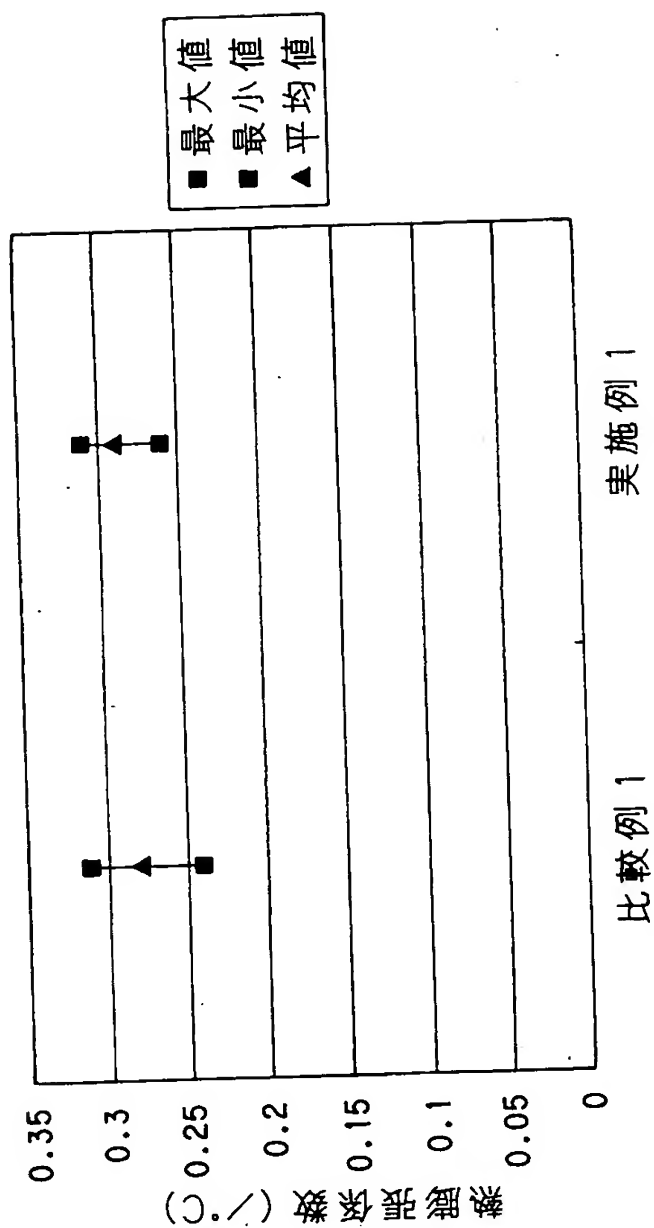
【図 2】



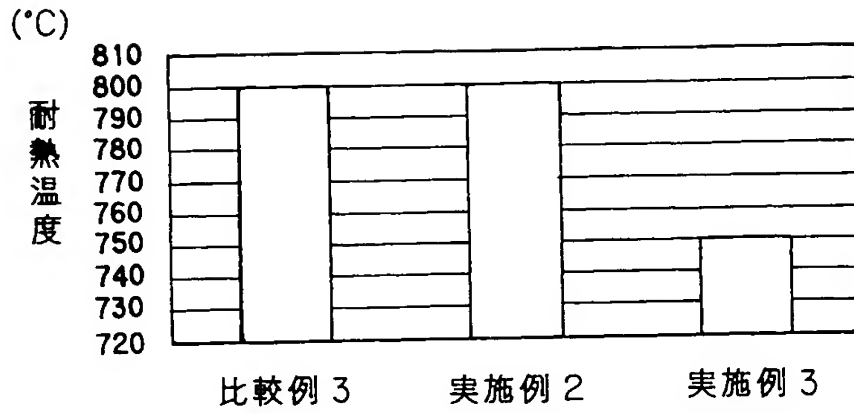
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 未乾燥成形体の不良品を成形原料として再利用し得るハニカム成形体の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、セラミック原料粉末、バインダ、及び水を含む成形原料をミキサーにて混合して成形用配合物を得、その成形用配合物を連続押出成形機にて混練するとともにハニカム形状に押出成形することによってハニカム成形体を得るハニカム成形体の製造方法である。成形原料に、成形用配合物と同一組成を有する生素地を最大径50mm以下に破碎してなる生素地破碎物を添加し、これをミキサーにて混合して成形用配合物を得る。

【選択図】 なし

特願 2002-360252

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏名

日本碍子株式会社